

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-182648

(P2004-182648A)

(43) 公開日 平成16年7月2日 (2004.7.2)

(51) Int.Cl.⁷

C07D 493/04

F 1

C07D 493/04

テーマコード (参考)

4 C071

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願2002-351437 (P2002-351437)

(22) 出願日

平成14年12月3日 (2002.12.3)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市鉄砲町1番地

(74) 代理人 100090491

弁理士 三浦 良和

(72) 発明者 岡崎 明

広島県大竹市玖波6-8-2

Fターム (参考) 4C071 AA01 AA08 BB01 CC12 EE02
FF12 GG02 HH01 HH05 KK02
LL02

(54) 【発明の名称】 脂環式ジエポキシ化合物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 不飽和基含有化合物のエポキシ化を、効率よく、経済的に行う方法を提供すること。

【解決手段】 下記一般式 (II) で表わされる脂環式オレフィン化合物を有機過カルボン酸によりエポキシ化して一般式 (I) で表わされる脂環式ジエポキシ化合物を製造する際、実質的に水分を含まない有機過カルボン酸を使用してエポキシ化し、次いで、粗液中に実質的に水分を存在させずにカルボン酸アルカリ金属塩を存在させ、次いで水及び/又はアルカリ水溶液で洗浄することを特徴とする脂環式ジエポキシ化合物の製造方法。

【化1】 / 以降削除

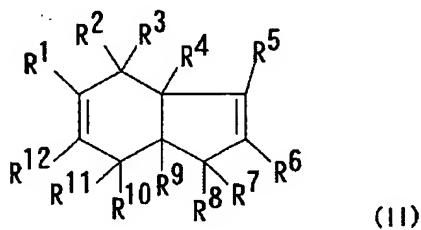
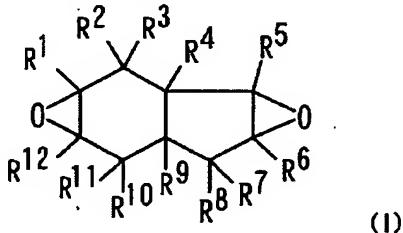
*でエポキシ化し、次いで、粗液中に実質的に水分を存在させずにカルボン酸アルカリ金属塩を存在させ、次いでアルカリ水溶液及び／又は水で洗浄することを特徴とする脂環式ジエポキシ化合物の製造方法。

【化1】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(I)で表わされる脂環式オレフィン化合物を有機過カルボン酸によりエポキシ化して一般式(I')で表わされる脂環式ジエポキシ化合物を製造する際、実質的に水分を含まない有機過カルボン酸を使用し*



(式中でR¹～R¹²は、それぞれ同一であっても異なるっていてもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

【請求項2】

実質的に水分を含まない有機過カルボン酸が対応するアルデヒドの酸素による酸化により得られたものである請求項1に記載の脂環式ジエポキシ化合物の製造方法。

【請求項3】

実質的に水分を含まない有機過カルボン酸中の水分が0.8重量%以下である請求項1または2に記載の脂環式ジエポキシ化合物の製造方法。

【請求項4】

実質的に水分を含まない有機過カルボン酸が過酢酸である請求項1に記載の脂環式ジエポキシ化合物の製造方法。

【請求項5】

過酢酸が酢酸エチル溶液である請求項4に記載の脂環式ジエポキシ化合物の製造方法。

【請求項6】

上記一般式(I)および(I')におけるR¹～R¹²が全て水素原子である請求項1記載の脂環式ジエポキシ化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は脂環式ジエポキシ化合物の製造方法に関するも

のであり、詳しくは、テトラヒドロインデンをはじめとする脂環のインデン骨格を持つ不飽和基含有化合物を実質的に水分を含まない有機過カルボン酸と反応させ、次いで、エポキシの安定化剤を存在させて精製することによるものである。

【0002】

【従来技術】

分子内に2個の脂環骨格を持つエポキシ化合物は、現在様々な種類のものが市販されている。例えばダイセル化学工業製の3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4' -エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(CEL-2021)、1, 2, 8, 9-ジエポキシリモネン(CEL-3000)、ε-カプロラクトンオリゴマーの両端に、それぞれ3, 4-エポキシシクロヘキシルメタノールと3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸がエステル結合したもの(CEL-2081)等

がある。これらエポキシ化合物は種々の硬化剤および硬化触媒と反応させることにより硬化物が得られる。このエポキシ樹脂硬化物は、脂環骨格を持つ化合物を用いた樹脂の特徴である耐熱性、透明性、良好な誘電特性を持たせることができ、これらエポキシ化合物を用いた用途としては、コーティング、接着剤、インキ、シーラントの成分または医薬品および医療用品を含む種々の最終用途に有用な他の化合物を製造するための中間体として有用である。

CEL-3000は、そのエポキシ基を構成する炭素原子上にメチル基を有するため、その立体障害により反応

性が低い。また、CEL-2021, CEL-2081は、分子内にエステル基を持つため加水分解性を有し、高温高湿下での使用や強酸が発生する条件等に用いた場合、硬化物の物性低下が起こることがあった。

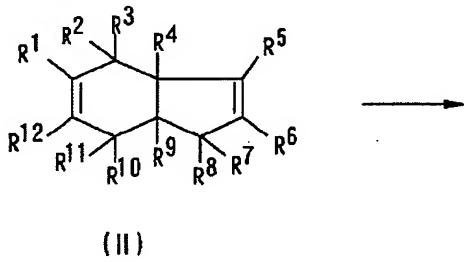
そこで、分子内にエステル基を持たない脂環骨格を持つエポキシ化合物が望まれている。

石油学会誌 J. Japan Petrol. Inst., 21, (6), 410-414 (1978) では、一般式 (I) で表わされるテトラヒドロインデン (以下、THIと記載することもある) のジエポキシドの合成のためのエポキシ化剤として過酸化水素と触媒量の二酸化セレンやモリブデン酸を用いているが、生成物はインデンと五員環のオレフィンのみエポキシ化されたモノエポキシドで、ジエポキサイドは得られていない。

一方、THI の 2 倍モルの過安息香酸を用いると五員環のオレフィンのみエポキシ化されたモノエポキシドの他に六員環のオレフィンのみエポキシ化されたモノエポキシドとジエポキサイドの三種エポキシの共存が認められたことも報告されている。

ただし、酸との反応性が高いとされる脂環式エポキシドの合成においては、有機過カルボン酸を用いる場合、共存する有機酸が水の存在下で生成したエポキシ基と容易に反応し、エポキシ基が開環して高純度でジエポキサイドを得ることができない。

これらのエポキシ化合物の合成において、酸を調整する手段として予めエポキシ化反応系内にアルカリ塩や中性*



*塩を入れることが有効であるように考えられるが、エポキシの安定性保持とともに有機過酸のエポキシ化能力を低下させることによりエポキシドの収率も低下することが確認されている。

例えば、1965年のU.S.P. 3, 183, 249においてテトラヒドロインデンの有機過酸によるジエポキシ化の合成に関する記載があるが、この反応系ではエポキシ基の開環防止のために、反応系に予め無水酢酸ナトリウムを加え21から24°Cと低温で反応を行っている。しかししながら、このU.S.P.におけるジエポキシ化テトラヒドロインデンの収率は約42%と低収率である。

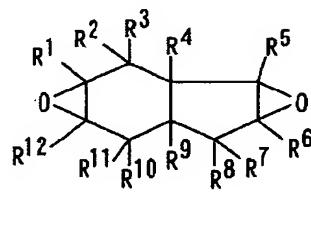
【0003】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、前記目的を達成するために銳意検討した結果、実質的に水分を含まない有機過カルボン酸を用いて経済的、収率よく高純度の脂環式ジエポキシ化合物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の第1は、下記一般式 (II) で表わされる脂環式オレフィン化合物を有機過カルボン酸によりエポキシ化して一般式 (I) で表わされる脂環式ジエポキシ化合物を製造する際、実質的に水分を含まない有機過カルボン酸を使用してエポキシ化し、次いで、粗液中に実質的に水分を存在させずにカルボン酸アルカリ金属塩を存在させ、次いでアルカリ水溶液及び/又は水で洗浄することを特徴とする脂環式ジエポキシ化合物の製造方法を提供する。

【化2】



(I)

ける R¹ ~ R¹² が全て水素原子である上記発明に記載の脂環式ジエポキシ化合物の製造方法を提供する。

【0004】

40 脂環骨格を持つ上記一般式 (I) で表わされる脂環式ジエポキシ化合物は、インデン骨格を持つ上記一般式 (II) で表わされる不飽和化合物を有機過カルボン酸によって酸化させることにより製造されることは前記U.S.P. 等により公知である。本発明は、エポキシ化反応後の精製工程において、水が実質的に存在しない状態でエポキシ基の安定化作用を有する化合物を存在させ、その後水洗等の精製をすることにより、高い収率で上記一般式 (I) で表わされるジエポキシ化合物が得られる製造方法を提供する。

50 【0005】

本発明の第2は、実質的に水分を含まない有機過カルボン酸が対応するアルデヒドの酸素による酸化により得られたものである上記発明に記載の脂環式ジエポキシ化合物の製造方法を提供する。

本発明の第3は、実質的に水分を含まない有機過カルボン酸中の水分が0.8重量%以下である上記発明に記載の脂環式ジエポキシ化合物の製造方法を提供する。

本発明の第4は、実質的に水分を含まない有機過カルボン酸が過酢酸である上記発明に記載の脂環式ジエポキシ化合物の製造方法を提供する。

本発明の第5は、過酢酸が酢酸エチル溶液である上記発明に記載の脂環式ジエポキシ化合物の製造方法を提供する。

本発明の第6は、上記一般式 (I) および (II) にお

【発明の実施の形態】

一般式(I)および一般式(II)において、R¹～R¹²は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基をしてよいアルコキシ基である。

上記脂環式インデン骨格を持つ不飽和化合物のうちR¹～R¹²がいずれも水素原子であるテトラヒドロインデンは、シクロペンタジエンとブタジエンのDiels-Alder反応により得られる4-ビニルシクロヘキセンやジシクロペンタジエン等の混合物から精製することができる。

本発明によれば、脂環式ジエポキシ化合物は、テトラヒドロインデンをはじめとする脂環のインデン骨格を持つ不飽和化合物と有機過カルボン酸とを反応させることによって製造することができる。

【0006】

本発明の製造方法においては、エポキシ化剤としては有機過カルボン酸(有機過カルボン酸とは過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、過イソ酪酸、トリフルオロ過酢酸等のことをいう)を用いることができる。有機過カルボンの中でも特に過酢酸は、本発明における脂環式エポキシ化合物の製造の際に必要な反応性を有すると同時に、安定度が高いことから好ましいエポキシ化剤である。

本発明の製造方法においては、有機過カルボン酸の中でも、実質的に水分を含まないものを使用することが必須であり、具体的には、水分含有量0.8重量%以下、好ましくは0.6重量%以下の有機過カルボン酸が使用される。それにより、高い収率で、かつ、高い比率で目的のジエポキシ化合物が得られる。本発明でいう実質的に水分を含まない有機過カルボン酸は、アルデヒド類、例えば、アセトアルデヒドの空気酸化により製造されるものであり、例えば、過酢酸についてはドイツ公開特許公報1418465号や特開昭54-3006に記載された方法により製造される。この方法によれば、過酸化水素から有機過カルボン酸を合成し、溶媒により抽出して有機過カルボン酸を製造する場合に比べて、連続して大量に高濃度の有機過カルボン酸を合成するために、実質的に安価に得ることができる。

本発明の製造方法に用いるエポキシ化剤である実質的に水分を含まない有機過カルボン酸の使用量には厳密な制限がなく、それぞれの場合における最適量は使用する個々の有機過カルボン酸や原料である一般式(I)で表される脂環式オレフィン化合物の反応性、目的とするエポキシ化の割合等の可変要因によって決まる。

【0007】

エポキシ化反応は、装置や原料物性に応じて溶媒使用の有無や反応温度を調節して行う。溶媒としては、原料粘度の低下、エポキシ化剤の希釈による安定化などの目的で使用することができ、溶媒比率を上げることでエポキ

シ化反応の際発生する有機酸の濃度を下げることができる、これにより生成したエポキシの開環が防止しやすくなる。溶媒の種類としては過酢酸の場合であればエステル類、芳香族化合物、エーテル類などを用いることができる。特に好ましい溶媒は、酢酸エチル、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、ベンゼン等であり、とりわけ、酢酸エチルが好ましい。反応温度は用いるエポキシ化剤と不飽和基含有化合物の反応性によって定まる。

例えば、好ましいエポキシ化剤である過酢酸を使用する場合の反応温度は、一般に20～70℃が好ましい。20℃未満では反応が遅く、70℃を超える温度では過酢酸が発熱を伴って分解するので、好ましくない。但し、本エポキシ化合物の合成のようにエポキシ化合物が脂環式で有機酸との反応性が高い場合は反応温度が40℃以下である方が、生成エポキシの開環が防げて好ましい。不飽和結合に対するエポキシ化剤の仕込みモル比は、不飽和結合をどれくらい残存させたいかなどの目的に応じて変化させることができる。エポキシ化率が高い化合物が目的の場合、エポキシ化剤は不飽和基1モルに対して望ましくは1.0～2.0モル、より望ましくは1.0～1.5モル加える。

2.0倍モルを超えることは経済性のみならず、結果として有機酸濃度が高くなり、これにより生成エポキシが開環しやすくなる副反応が生じて、通常不利である。本発明の製造方法によれば、高価なエポキシ化剤や触媒を使用する必要はない。

一般的に有機過カルボン酸を用いるエポキシ化反応では特別な操作は必要なく、例えばエポキシ化後の粗液を1～5時間攪拌し、熟成させればよい。得られた粗液中の有機酸を中和・洗浄して除去した後のエポキシ化合物の単離は適当な方法、例えば貧溶媒で沈殿させる方法、エポキシ化物を熱水中に攪拌の下で投入し溶媒を蒸留除去する方法、直接脱溶媒法などで行うことができる。

しかし、本発明に係る脂環式エポキシ化合物のように生成エポキシが有機酸で開環しやすいものに関しては、熟成後に有機酸を除去せずに直接脱溶媒法を行ったり、エポキシ化物を熱水中に攪拌の下で投入し溶媒を蒸留除去する方法をとると、エポキシの開環が起こり高純度のジエポキシ化合物を得ることができない。本発明では、反応後、一定時間熟成させ、熟成終了後、炭酸ナトリウムや苛性ソーダ、苛性カリのような塩基性物質を用いて存在している有機酸を中和して有機酸のアルカリ金属塩を生成させた状態で、次いで、苛性ソーダ水溶液および/又は水にて洗浄を行うのが好ましい。この洗浄を行って生成した中和塩を水にて洗い出し、溶媒を加熱蒸発等で除去することにより、ジエポキシ化合物の含有比率が高く、かつ、ジエポキシ化合物を高い収率で得ることができる。

50 塩基性物質の添加量は熟成後の粗液中に存在している有機酸の一部だけが中和されて有機酸が一部、具体的に

は、25%以下、好ましくは20%未満は残っていてもよく、水または塩基性物質の水溶液の添加前に必ずしも有機酸の全部を中和してしまう必要はない。有機酸が25%より多く残っていると水と接触することによりジエポキシ化合物の安定性に悪影響が出る。

また、苛性ソーダ、苛性カリのような塩基性物質を用いて存在している有機酸を中和して有機酸のアルカリ金属塩等を生成させる代りに、熟成後の粗液中に酢酸ソーダのような有機酸のアルカリ金属塩を添加して粗液中のエポキシを安定化してその後に塩基性物質の水溶液を添加し、次いで、水洗して精製してもよい。水洗は、ジエポキシ化合物中に残存する酸価が2KOHmg/g未満、好ましくは、0.5KOHmg/g未満になるまで行う。ジエポキシ化合物中に残存する有機過酸の濃度が2KOHmg/gを超えると、ジエポキシ化合物の安定性の点で好ましくない。

【0008】

本発明の製造方法で製造される前記一般式(I)で表される脂環式エポキシ化合物は、安定性に優れしており、単独重合、共重合又はさらに他の化合物と反応させることによって様々なコーティング、インキ、接着剤、シーラント、成形品又は、これらを用いた他の用途のための中間体を生成することができる。前記一般式(I)で表される脂環式エポキシ化合物を用いた最終用途の例としては、酸除去剤、家具コーティング、装飾コーティング、飲料缶及びその他の缶コーティング、接着剤、自動車下塗り、シーラー、仕上げ塗り、文字情報又は画像情報のインキ、電子部品用のシーラント、印刷版又は印刷回路版を開発するのに適したフォトレジスト、注型印刷ロール、不飽和ポリエステル及びスチレンを主体としガラス、炭素、グラファイト又は、他の繊維によって強化された成形配合物又はシート形成配合物によって作られた成形品、溶媒、難燃剤、医薬品および医療用品を含む種々の最終用途に有用な他の化合物を製造するための中間体などがある。また、前記一般式(I)で表される脂環式エポキシ化合物は、脂環骨格を持つ化合物を用いた樹脂の特徴である耐熱性、透明性、良好な誘電特性を持たせることができる。

【0009】

【実施例】

以下の実施例は、本発明を例示するためのものであり、その範囲を何ら限定するものではない。

【0010】

【実施例1】

前記一般式(I)で表される脂環式オレフィン化合物であるテトラヒドロインデン240g、酢酸エチル480gを仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、かつ、反応系内の温度を30℃になるようにコントロールしながら約3時間かけて30重量%過酢酸の酢酸エチル溶液(水分率0.41重量%)1220gを滴下した。過酢

酸溶液滴下終了後、30℃で6時間熟成し反応を終了した。

さらに20℃以下で攪拌状態の反応終了時の粗液に398gの炭酸ナトリウムを加え半中和した後、さらに10%NaOHの1500gを加え、攪拌を止めて2層に分離し、下層の水層を払い出した。その後、上層の有機層に対して1000gの脱イオン水を用いて、残存する中和塩を洗浄払い出しを行った。

10 洗浄済みの粗液を40℃/10mmHgで低沸点化合物の除去を行い、ジエポキシ化合物を含む生成物243gを得た。これが全てジエポキシ化合物であるとみなした場合のみかけの収率は80%であった。

¹H-NMRの測定では、図1に示す原料テトラヒドロインデンのNMRチャートにみられるδ5.5~6.0ppm付近の内部二重結合に由来するピークが消失し、δ3.0~3.5ppm付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認され、前記一般式(I)で表される脂環式エポキシ化合物であることが確認された(図2)。

【0011】

また、MS-GCの測定では、rtで11分から12分の間に4つ大小ピークとが見られ、これらはすべて分子量79に最強ピークを持ちかつ分子量151が最大であることが共通している(図3)。このことからこれらはいずれもジエポキシ化テトラヒドロインデンの立体異性体と考えられる。なお、rtで約1.5分のピークは測定溶剤のアセトンによるものであるためこれらを差し引いて換算するとこれら4つの異性体比率はrt順に41:19:34:1.1でありこれら4つの異性体比率30 総計は94.9%占めている。この他の微小ピークとしてrtが15.5分と15.8分前後に見られるが、15.5分は分子量212が最大であることからジエポキシ化テトラヒドロインデンに酢酸付加したもので約1.5%、15.8分が最大分子量503であることから多量体が約2.3%であった。

【0012】

【実施例2】

実施例1と同一な反応及び熟成条件で得た反応粗液に対し、20℃以下の攪拌状態で酢酸エチル200gを追加した後に10%NaOHの3000gを加え、攪拌を止めて2層に分離し、下層の水層を払い出した。その後、上層の有機層に対して1000gの脱イオン水を用いて、残存する中和塩を洗浄払い出しを行った。

洗浄済みの粗液を40℃/10mmHgで低沸点化合物の除去を行い、ジエポキシ化合物を含む生成物228gを得た。このときのみかけの収率は75%であった。

【0013】

¹H-NMRの測定では、δ5.5~6.0ppm付近の内部二重結合に由来するピークが消失し、δ3.0~3.5ppm付近にエポキシ基に由来するプロトンのピ

ークの生成が確認され、前記一般式(I)で表される脂環式エポキシ化合物であることが確認された。

また、MS-GCの測定では、実施例1と同様に r_t で11分から12分の間にジエポキシ化テトラヒドロインデンの立体異性体と考えられる4つ大小ピークが見られた。なお、異性体比率総計は93.5%占め、ジエポキシ化テトラヒドロインデンに酢酸付加したものが約1.9%、多量体が約2.8%含まれていた。

【0014】

【比較例1】

前記一般式(II)で表される脂環式オレフィン化合物であるテトラヒドロインデン120g、酢酸エチル120gを仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、かつ、反応系内の温度を40℃になるようにコントロールしながら約3時間かけて30重量%過酢酸の酢酸エチル溶液(水分率0.41重量%)610gを滴下した。過酢酸溶液滴下終了後、40℃で4時間熟成し反応を終了した。

さらに20℃以下で攪拌状態の反応終了時の粗液に1000gの脱イオン水を加え、攪拌を止めて2層に分離し、下層の水層を払い出した。その後 上層の有機層に対して10%NaOHを1000gを加え、攪拌を止めて2層分離し、下層の水層を払い出した。

さらに、上層の有機層に対して500gの脱イオン水を用いて、残存する中和塩を洗浄払い出しを行った。

洗浄済みの粗液を40℃/10mmHgで低沸点化合物の除去を行い、ジエポキシ化合物を含む生成物123gを得た。このときのみかけの収率は81%であった。

【0015】

¹H-NMRの測定では、δ5.5~6.0ppm付近の内部二重結合に由来するピークが消失し、δ3.0~3.5ppm付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認された。

次に、MS-GCの測定では、実施例1のように r_t で11分から12分の間に4つピークが見られたが、 r_t が15.5分と15.8分前後のピークが大きく見られ、その比率がそれぞれ22.5%と29.9%でジエポキシ化テトラヒドロインデンの立体異性体の45.2%を上回った。

【0016】

【比較例2】

前記一般式(II)で表される脂環式オレフィン化合物であるテトラヒドロインデン240g、酢酸エチル480g及び無水酢酸ナトリウム40gを仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、かつ、反応系内の温度を30℃になるようにコントロールしながら約3時間かけて30重量%過酢酸の酢酸エチル溶液(水分率0.41重量%)1220gを滴下した。過酢酸溶液滴下終了後、30℃で6時間熟成し反応を終了した。

さらに、20℃以下で攪拌状態の反応終了時の粗液に1

0%NaOH 3000gを加え、攪拌を止めて2層に分離し、下層の水層を払い出した。その後、上層の有機層に対して1000gの脱イオン水を用いて、残存する中和塩を洗浄払い出しを行った。

洗浄済みの粗液を40℃/10mmHgで低沸点化合物の除去を行い、ジエポキシ化合物を含む生成物235gを得た。このときのみかけの収率は47%であった。

【0017】

¹H-NMRの測定では、実施例1と同様に二重結合に由来するピークが消失し、エポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認され、前記一般式(I)で表される脂環式エポキシ化合物であることが確認された。

また、MS-GCの測定では、実施例1と同様に r_t で11分から12分の間にジエポキシ化テトラヒドロインデンの立体異性体と考えられる4つ大小ピークが見られた。なお、異性体比率総計は95.0%占め、ジエポキシ化テトラヒドロインデンに酢酸付加したものが約1.5%、多量体が約2.2%含まれていた。

【0018】

20 上記のように、たとえ、実質的に水分を含まない過カルボン酸を使用してもエポキシ化反応粗液を精製する際、カルボン酸が存在した状態で水と接触させると(上記比較例1)、エポキシ化合物のみかけの収率はある程度維持できるが、目的とするジエポキシ化合物の比率が低下する。また、前記USPに記載されているように、エポキシ化反応工程で安定化剤を存在(上記比較例2)させてエポキシ基の開環を防ぐ手段を講じて、その後の精製工程において水と接触させるような手段をとると、ジエポキシ化合物の比率は高いが、エポキシ化反応時の収率が低い。

これに対して、実施例1や実施例2におけるように、実質的に水分を含まない有機過カルボン酸を使用してエポキシ化を行ない、次いで、粗液中に実質的に水分を存在させない状態で固体の塩基性物質と接触させてカルボン酸アルカリ金属塩が生成するような手段を講じて、次いでアルカリ水溶液及び/又は水でカルボン酸アルカリ金属塩を洗浄するエポキシ化を行えば、ジエポキシ化合物の比率が高く、かつ、高い収率でジエポキシ化合物を得ることができる。

【0019】

【発明の効果】

本発明によれば、前記一般式(II)で表される脂環式オレフィン化合物から、安価に収率よく、一般式(I)で表される高純度脂環式エポキシ化合物を製造することができる。

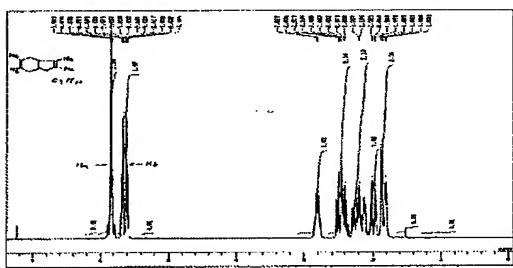
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の原料テトラヒドロインデンの¹H-NMRチャート

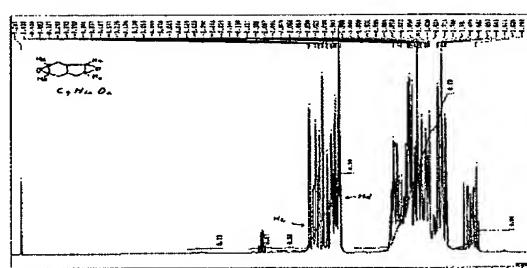
【図2】実施例1のジエポキシ化テトラヒドロインデンの¹H-NMRチャート

【図3】実施例1のGC-MSチャート

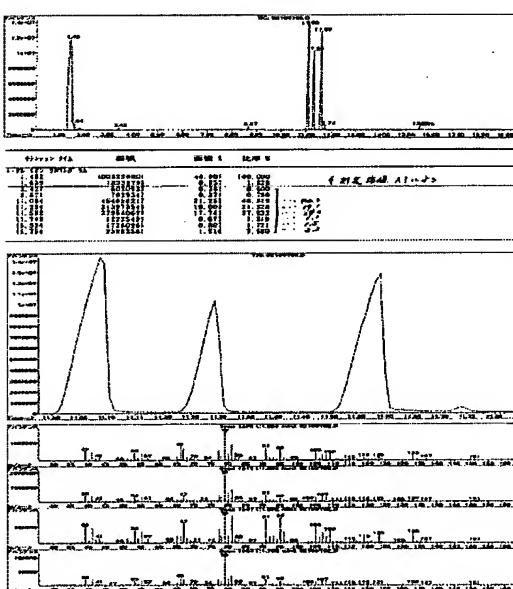
【図1】



【図2】



【図3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.